

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Oktober 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/72670 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C07C 2/08 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03262
- (22) Internationales Anmeldedatum: 22. März 2001 (22.03.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 15 002.0 25. März 2000 (25.03.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULTZ, Ralf [DE/DE]; Maulbronner Hof 35, 67346 Speyer (DE). HEIDEMANN, Thomas [DE/DE]; Hinter den Gärten 9, 69469 Weinheim (DE). SCHWAB, Peter [DE/DE]; Krähöhlenweg 23, 67098 Bad Dürkheim (DE). ZEHNER, Peter [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 15, 67071 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OLIGOMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OLIGOMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing essentially unbranched oligomers of alkenes having 4 to 6 carbon atoms starting from the alkenes or from a hydrocarbon stream, which contains such alkenes, on a heterogeneous catalyst containing nickel in an adiabatically operated reactor at temperatures ranging from 20 to 300 °C and at pressures ranging from 1 to 100 bar. To this end, a first partial stream of the discharge from the reactor is processed whereby forming the oligomers and the second partial stream together with fresh alkene or a fresh hydrocarbon stream containing such alkenes is returned to the reactor.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von im Wesentlichen unverzweigten Oligomeren von Alkenen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgehend von den Alkenen oder einem solche Alkene enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom an einem Nickel-haltigen heterogenen Katalysator in einem adiabatisch betriebenen Reaktor bei Temperaturen von 20 bis 300 °C und Drücken von 1 bis 100 bar, indem man einen ersten Teilstrom des Austrags aus dem Reaktor auf die Oligomeren aufarbeitet und den zweiten Teilstrom zusammen mit frischem Alken oder einem frischen, solche Alkene enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom, in den Reaktor zurückführt.

WO 01/72670 A1

Verfahren zur Herstellung von Oligomeren

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von im Wesentlichen unverzweigten Oligomeren von Alkenen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgehend von den Alkenen oder einem solche Alkene enthaltende Kohlenwasserstoffströme an einem Nickelhaltigen heterogenen Katalysator in einem adiabatisch betriebenen Reaktor bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 1 bis 100 bar.

Alkene mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und deren Gemische, insbesondere Alkene mit 4 Kohlenstoffatomen, stehen in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen als auch aus Steamcrackern zur Verfügung. Der jeweilige C₄-Schnitt, d.h. das Gemisch aus Butenen und Butanen eignet sich nach Abtrennung des iso-Butens sehr gut zur Herstellung von Oligomeren, insbesondere Octenen und Dodecenen. Sowohl die Octene als auch Dodecene können durch Hydroformylierung und nachfolgende Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen z.B. für die Herstellung von Weichmachern Verwendung finden.

Dabei wirkt sich der Verzweigungsgrad des Weichmacheralkohols maßgeblich auf die Eigenschaften des Weichmachers aus. Der Verzweigungsgrad wird durch den ISO-Index beschrieben, welcher die mittlere Zahl der Methylverzweigungen in einer Fraktion von isomeren Verbindungen mit Kohlenwasserstoffketten, hier speziell von Alkenen und von den von diesen abgeleiteten Alkoholen, angibt. So tragen z.B. n-Octene mit 0, Methylheptene mit 1 und Dimethylhexene mit 2 zum ISO-Index einer Fraktion bei. Mit anderen Worten: Je niedriger der ISO-Index ist, um so linearer sind die Moleküle in der jeweiligen Fraktion aufgebaut. Je höher wiederum die Linearität ist, d.h. je niedriger der ISO-Index, um so höher sind die Ausbeuten in der Oxidierung und umso besser sind die Eigenschaften des damit hergestellten Weichmachers.

Die ältere deutsche Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 199 10 103.5 lehrt ein Verfahren zur Oligomerisierung von C₆-Alkenen durch Umsetzung eines C₆-Alkene enthaltenden Reaktionsgemisches an einem Nickel enthaltenden Festbettkatalysator, wobei es darauf ankommt, dass nur maximal 30 Gew.-% der C₆-Alkene, bezogen auf das Reaktionsgemisch, umgesetzt werden. Unumgesetztes C₆-Alken kann von oligomeren Produkten abgetrennt und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

Aus der WO-A 99/25668 ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von im Wesentlichen unverzweigten Octenen und Dodecenen bekannt, bei dem man 1-Buten und/oder 2-Buten und Butan enthaltende Kohlenwasserstoffströme an einem heterogenen Katalysator, der Nickel 5 enthält, umsetzt. Dabei werden solche Mengen des von dem Reaktionsgemisch abgetrennten Butans und nicht umgesetzten Butens in die Oligomerisierungsreaktion zurückführt, dass der maximale Gehalt an Oligomeren im umgesetzten Reaktionsgemisch 25 Gew.-% an keiner Stelle im Reaktor übersteigt.

10

Die Oligomerisierung von niedermolekularen Alkenen wird in aller Regel von einer merklichen Wärmetönung begleitet. Bei einer Reaktion an einem heterogenen Katalysator wird weiterhin unter adiabatischen Bedingungen praktisch die gesamte Reaktionswärme durch 15 das Reaktionsgemisch aus dem Reaktor abgeführt. Das bedeutet, dass sich der Durchsatz durch den Reaktor und damit auch der Umsatz in der Zeiteinheit wesentlich danach richten müssen, wieviel Wärme aus dem Reaktor abzuführen sein wird. Daher dosiert der Fachmann den Alkenstrom gerade so in den Reaktor und stellt 20 dazu die übrigen Reaktionsparameter gerade derart ein, dass nach einmaligem Durchleiten des Alkenstroms durch den Reaktor ("im geraden Durchgang") im austretenden Produktstrom die gewünschte Oligomerenkonzentration vorliegt. Diesen Optimierungsschritt nimmt er normalerweise in jedem Einzelfall von Neuem, und er optimiert 25 die genannten Parameter in einer Vielzahl von Vorversuchen. Unter diesen Umständen wird jedoch nur ein Nutzungsgrad erreicht, der noch nicht befriedigen kann.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein 30 heterogenkatalytisches adiabatisches Verfahren für die Herstellung von Alken-Oligomeren bereitzustellen, bei dem - bei gleichzeitigem hohem Umsatz und hoher Produktselektivität - die Temperatur im Reaktor flexibler gesteuert werden kann als in den bekannten derartigen Verfahren.

35

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von im Wesentlichen unverzweigten Oligomeren von Alkenen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgehend von den Alkenen oder einem solche Alkene enthaltende Kohlenwasserstoffströme an 40 einem Nickel-haltigen heterogenen Katalysator in einem adiabatisch betriebenen Reaktor bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 1 bis 100 bar, indem man einen ersten Teilstrom des Austrags aus dem Reaktor auf die Oligomeren aufarbeitet und den zweiten Teilstrom zusammen mit frischem Alken oder einem frischen, solche Alkene enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom, in den 45 Reaktor zurückführt.

3

Unter "Oligomeren" werden in dieser Anmeldung Dimere, Trimere und höhere Produkte der Zusammenlagerung von Alkenen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen verstanden, die bis zu 18, vorzugsweise 12 und besonders bevorzugt 8 Kohlenstoffatome aufweisen.

5

Die vorliegende Erfindung basiert auf der Erkenntnis, dass es für die Aktivität der verwendeten Nickelkatalysatoren, für den Gesamtumsatz und insbesondere die Selektivität des Verfahrens in weiten Grenzen ohne Bedeutung ist, wenn im Verfahren gebildete
10 oligomere Produkte mit oligomerenfreiem Ausgangs-Alken vermischt werden und das Gemisch dann den Reaktor passiert.

Als Katalysatoren kommen allgemein Nickel enthaltende Katalysatoren in Betracht, die bekanntermaßen eine geringe Oligo-
15 meren-Verzweigung bewirken: Vgl. z.B. Catalysis Today, 6, 329 (1990), insbesondere die Seiten 336-338, sowie die in der WO-A 95/14647 und der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 199 57 173.2 zum Stand der Technik zitierten Literaturstellen, wobei insbesondere auf diese Literaturstellen hiermit
20 ausdrücklich Bezug genommen wird.

Beispielhaft sind als solche Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysatoren - in denen das Nickel in der Regel in oxidischer Form vorliegt - zu nennen:

25

- * Nickel auf Siliciumdioxid,
- * Nickel auf Siliciumdioxid-Aluminiumoxid,
- * Nickel auf Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Schichtsilikaten, wie Glimmer und Tonerden, insbesondere Montmorillonite,
- 30 * Nickel auf Zeolith-Trägern, wie Mordenit, Faujasit, Zeolith X, Zeolith Y, Zeolith ZSM-5 oder andere Zeolithe vom ZSM-Typ, Zeolithe mit MCM-41 Struktur oder CZS-1 Struktur,
- * Nickel auf Aluminiumoxid, gegebenenfalls zusammen mit Anionen vor allem anorganischer Säure wie Schwefel-, Phosphor-, Bor-
35 säure,
- * Nickel auf Zirkoniumoxid, das mit Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Borsäure behandelt ist,
- * NiO/ZrO₂/SO₄/SiO₂-Systeme,
- * Nickel auf sulfatiertem Titandioxid.

40

Die erfindungsgemäß verwendeten Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysatoren werden im Folgenden kurz als "Ni-Katalysatoren" bezeichnet.

45 Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Oligomerisierung in flüssiger Phase durchgeführt unter Verwendung der in der WO-A 95/14647 und der älteren deut-

4

schen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 199 57 173.2 beschriebenen und beanspruchten Ni-Katalysatoren. Deshalb wird auf diese Schriften ausdrücklich Bezug genommen und deren Angaben hinsichtlich des Verfahrens und der Ni-Katalysatoren sollen als hier 5 inkorporiert gelten.

Die in der WO-A 95/14647 beschriebenen Ni-Katalysatoren bestehen in ihren katalytisch aktiven Masse im Wesentlichen, d.h. ohne Berücksichtigung von Verunreinigungen, die durch Ausgangs- oder 10 Prozeßchemikalien bei der Ni-Katalysatorherstellung eingeschleppt werden, aus Nickeloxid, Siliciumdioxid, Titandioxid und/oder Zirkondioxid sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid. Diese Ni-Katalysatoren enthalten 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid 15 und als Rest bis zu 100 Gew.-% Siliciumdioxid. Man erhält sie durch Fällung der Ni-Katalysatormasse bei pH 5 bis 9, indem man eine Nickelnitrat enthaltenden wäßrigen Lösung zu einer Alkaliwasserglaslösung gibt, die noch Titandioxid und/oder Zirkondioxid enthält. Anschließend wird die so erhaltene Ni-Katalysatormasse 20 filtriert, getrocknet und bei 350 bis 650°C getempert.

Bei den Ni-Katalysatoren der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 199 57 173.2 handelt es sich im Wesentlichen um Aluminiumoxid, das mit einer Nickelverbindung und einer Schwefelverbindung beaufschlagt wurde, wobei im fertigen Ni-Katalysator ein molares Verhältnis von Schwefel zu Nickel von 0,25 : 1 bis 0,38 : 1 vorliegt. 25

Die erfindungsgemäß verwendeten Ni-Katalysatoren werden vorzugsweise in einem Festbett angeordnet und haben deshalb vorzugsweise stückige Form: z.B. Tabletten (5 mm x 5 mm, 5 mm x 3 mm, 3 mm x 3 mm), Ringe (7 mm x 7 mm x 3 mm, 5 mm x 5 mm x 2 mm, 5 mm x 2 mm x 2 mm) oder Stränge bzw. Sternenstränge (1,5 mm-Durchmesser, 3 mm-Durchmesser, 5 mm-Durchmesser). Die vorstehenden Größenangaben und Formkörpertypen sind lediglich beispielhaft und stellen 35 keine Einschränkung des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung dar.

Im einzelnen führt man das erfindungsgemäße Verfahren so aus, 40 dass man die Alkene mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen (im Folgenden kurz als "Alkene" genannt) oder deren Gemische mit Alkanen, bevorzugt in flüssiger Phase, über den genannten Ni-Katalysatoren umsetzt.

5

Vorzugsweise verwendet man als Alken die einfach ungesättigten Butene, Pentene und Hexene, insbesondere jeweils für sich allein 1-Buten, 2-Buten, 1-Penten, 2-Penten, 1-Hexen oder 3-Hexen.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Verwendung von Einsatzstoffströme, deren Gehalt an Alken normalerweise bei 5 bis 100, vorzugsweise bei 30 bis 100 und besonders bevorzugt bei 50 bis 100 Gew.-% liegt.

10 Ganz besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Umsetzung von Alkenen, die im Gemisch mit Alkanen vorliegen, wobei Alkene und Alkane insbesondere jeweils 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Geeignete derartige C₄-Kohlenwasserströme sind z.B. Gemische mit folgender Zusammensetzung:

15

Butan	10 bis 90 Gew.-%
Buten	10 bis 90 Gew.-%,

wobei die Buten-Fraktion folgende Zusammensetzung haben kann:

20

1-Buten	1 bis 50 Gew.-%
cis-2-Buten	1 bis 50 Gew.-%
trans-2-Buten	1 bis 99 Gew.-%
iso-Buten	1 bis 5 Gew.-%

25

Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das sogenannte Raffinat II verwendet. Es handelt sich dabei um ein Buten-haltiges C₄-Kohlenwasserstoffgemisch, wie es aus dem C₄-Schnitt von Crackern erhalten wird, nachdem höher ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Dialkene, insbesondere 1,3-Butadien, oder Acetylen und anschließend das darin enthaltene iso-Buten abgetrennt wurden. Eine typische Zusammensetzung für ein Raffinat II ist z.B.:

iso-, n-Butan	26 Gew.-%
35 iso-Buten	1 Gew.-%
1-Buten	26 Gew.-%
trans-2-Buten	31 Gew.-%
cis-2-Buten	16 Gew.-%

40 Die C₄-Kohlenwasserstoffströme können weiterhin gemäß der DE-A 39 14 817 durch Hydrierung bzw. Absorption an Molekularsieb von Butadien, schwefelhaltigen und sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Ethern befreit werden.

45

Die Oligomerisierungsreaktion findet in der Regel bei Temperaturen von 30 bis 280°C, vorzugsweise von 30 bis 140°C und insbesondere von 40 bis 130°C und einem Druck von in der Regel 1 bis 300 bar, vorzugsweise von 5 bis 100 bar und insbesondere von 20 bis 70 bar statt. Der Druck wird dabei zweckmäßigerweise so ausgewählt, dass das Einsatzkohlenwasserstoffgemisch bei der eingestellten Temperatur überkritisch und insbesondere flüssig vorliegt.

- 10 Der Reaktor ist in der Regel ein mit dem Ni-Katalysator beschickter zylindrischer Reaktor; alternativ kann eine Kaskade aus mehreren, vorzugsweise zwei, hintereinander geschalteten derartigen Reaktoren eingesetzt werden.
- 15 In dem Reaktor oder den einzelnen Reaktoren der Reaktorkaskade kann der Ni-Katalysator in einem einzigen oder in mehreren Ni-Katalysator-Festbetten angeordnet sein. Außerdem ist es möglich, in den einzelnen Reaktoren der Kaskade unterschiedliche Ni-Katalysatoren einzusetzen, obgleich die Anwendung des gleichen Ni-Katalysators in sämtlichen Reaktoren der Kaskade bevorzugt wird.
- 20

Weiterhin können in den einzelnen Reaktoren der Reaktorkaskade unterschiedliche Reaktionsbedingungen hinsichtlich Druck und/oder Temperatur im Rahmen der obengenannten Druck- und Temperaturbereiche eingestellt werden.

25

Im Reaktor oder der Reaktorkaskade wird das Festbett des Ni-Katalysators von dem flüssigen Reaktionsgemisch z.B. von oben nach unten durchströmt.

- 30 Der beschriebene erfindungsgemäß verwendete einzige Reaktor und die beschriebene Reaktorkaskade für die Umsetzungen am Festbett des Ni-Katalysators werden im Folgenden unter dem Begriff "Festbett-Reaktor" subsummiert.

- 35 Unter einer adiabatischen Reaktionsführung oder Betriebsweise wird im technischen Sinne eine Reaktionsführung oder Betriebsweise verstanden, bei der, abgesehen von dem durch natürliche Wärmeleitung und Wärmeabstrahlung vom Reaktor an die Umgebung abgegebenen Teil der Reaktionswärme, die gesamte Reaktionswärme vom Reaktionsgemisch aufgenommen und mit diesem aus dem Reaktor abgeführt wird.
- 40

- Im Gegensatz dazu wird bei der isothermen Reaktionsführung oder Betriebsweise im technischen Sinne die Abfuhr der Reaktionswärme aus dem Reaktor mittels Kühl- oder Thermostatisierungsvorrichtungen über das durch natürliche Wärmeleitung oder Wärmeabstrahlung ge-
- 45

gebene Maß hinaus gezielt forciert. Dabei kann ein - wenn auch vernachlässigbar kleiner - Teil der Reaktionswärme praktisch unvermeidlich mit dem erwärmten Reaktionsgemisch ausgetragen werden.

5

Alternativ zu den genannten Festbett-Reaktoren kann das erfindungsgemäße Verfahren in anderen Reaktoren durchgeführt werden, die der Fachmann für derartige heterogenkatalysierte adiabatische Umsetzungen kennt, beispielsweise Rührkessel oder Schlaufenreaktoren (vgl. M. Baerns, H. Hoffmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, Thieme Verlag Stuttgart 1987, Seite 237 ff.).

Der Umsatz zu den gewünschten Oligomeren liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel bei 10 bis 100, und vorzugsweise bei 15 50 bis 100 %, bezogen auf die eingesetzten Alkene.

Nach dem Verlassen der ein- oder mehrstufigen Reaktionszone wird der rohe Produktstrom in einen ersten und einen zweiten Produkt-Teilstrom aufgeteilt.

20

Der erste Produkt-Teilstrom wird in an sich bekannter Weise, vorzugsweise destillativ, auf die gebildeten Oligomeren aufgearbeitet. Dabei werden Restmengen der nicht umgesetzten Alkene und die gegebenenfalls begleitenden Alkane als "Purge-Strom" abgetrennt.

25

Der Purge-Strom hat Restgehalte an Alken von in der Regel 5 bis 20 Gew.-% und hat nur noch geringen Wert als Grundstoff für organische Synthesen. Er wird daher in der Regel sonstigen Verwendungszwecken zugeführt, etwa einem Crackprozess, der erneut zu im 30 erfindungsgemäßen Verfahren verwertbaren Alkenen führen kann.

Der Purgestrom kann auch teilweise oder ganz in den ersten Reaktor zurückgeführt werden. Bei seinem niedrigen Gehalt an reaktivem Alken besteht seine Wirkung beispielsweise darin, den Stoffstrom durch den Reaktor zu vergrößern, also das Alken zu verdünnen, und damit letztlich zur Temperatursteuerung im Reaktor beizutragen. Weiterhin lässt sich so die Obergrenze für den Oligomengehalt im Produktstrom leichter kontrollieren.

40 Der zweite Produkt-Teilstrom wird bei praktisch unveränderter Zusammensetzung in das Verfahren zurückgeführt. Die Temperatur des zweiten Produkt-Teilstroms kann vor der Zufuhr in den Reaktor mit hierzu bekannten Vorrichtungen wie Wärmetauschern auf die gewünschte Temperatur gestellt werden.

45

Da Verfahren wie das erfindungsgemäße üblicherweise auf Einsatzstoffe einer bestimmten Beschaffenheit und Zusammensetzung optimiert sind, ist es in der Regel, auch für einen hinreichenden Umsatz, erforderlich, den Anteil des Alkens im zweiten Produkt-

5 Teilstrom wieder in die Nähe oder auf den Ausgangswert am Reaktoreingang zu erhöhen. Dazu wird dem zweiten Teilstrom erfindungsgemäß frisches Alken, das mit einem oder mehreren Alkanen vermischt sein kann, zudosiert.

- 10 In welchem Verhältnis der Strom des frischen Alkens und der gegebenenfalls zurückgeführte Anteil des Purge-Stroms zum zweiten Teilstrom vor der Zufuhr in den Reaktor stehen müssen, kann der Fachmann im Hinblick auf die gewünschte Oligomerausbeute und -selektivität und die dazu einzustellende Temperatur im Reakto-
- 15 rinneren leicht anhand einfacher Vorversuche ermitteln.

Weiterhin kann der Strom des bei der Aufarbeitung des ersten Teilstroms zurückgewonnenen, unumgesetzten Alkens mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen zusammen mit den gegebenenfalls begleitenden

20 Alkanen in den Reaktor zurückführt werden.

Die Zufuhr des zweiten Produkt-Teilstroms und des frischen Stroms des Alkens in den Reaktor kann so erfolgen, dass die Ströme gleichzeitig einzeln, etwa über getrennte Leitungen, oder nach

25 vorherigem Vermischen in den Reaktor geleitet werden.

Vor der Zufuhr in den Reaktor kann die Temperatur jedes einzelnen Stromes oder das Gemisch der Ströme der Einsatzstoffe mit zu diesem Zweck an sich bekannten Vorrichtungen wie Wärmetauschern ein-

30 gestellt werden.

Ist der Ni-Katalysator im Reaktor in mehreren Festbetten angeordnet, können die vermischten Einsatzstoffströme aufgeteilt und an mehreren Stellen, z.B. vor einem ersten Festbett in Fließrichtung

35 des Reaktionsgemisches und/oder zwischen einzelnen Ni-Katalysatorfestbetten, in den Reaktor eingeleitet werden. Bei Verwendung einer Reaktorkaskade beispielsweise ist es möglich, die vermischten Einsatzstoffströme sowohl vollständig dem ersten Reaktor der Kaskade zuzuführen oder über mehrere Zuleitungen auf die einzel-

40 nen Reaktoren der Kaskade, wie für den Fall des Einzelreaktors beschrieben, verteilt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Gehalte an Oligomeren von 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 60 und vor allem 15 bis 30

45 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Produktstrom, erhalten. Zur Erzielung eines solchen Oligomergehaltes wird in der Regel ein Gewichtsverhältnis von Rückführstrom zu frisch zugeführtem Ein-

satzkohlenwasserstoffstrom von 0,5 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 7, insbesondere von 1 bis 4 eingestellt, wobei sich diese Angaben auf den stationären Zustand des Reaktionssystems beziehen.

- 5 Nach unten besteht an sich keine Grenze für den Oligomergehalt im Reaktionsgemisch, doch wird das Verfahren bei der Wahl eines sehr geringen Oligomergehaltes wegen des übermäßig groß werden-
den Rückführstromes unwirtschaftlich. Deshalb wird in der Regel
eine untere Grenze von 10 Gew.-% Oligomeren, im umgesetzten Reak-
10 tionsgemisch vor dessen Aufteilung nicht unterschritten.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es dem Fachmann möglich, flexibel auf die Wärmeentwicklung im Reaktor zu reagieren, weil er das Verhältnis der Zufuhrströme zum Reaktor in weiten Grenzen
15 frei wählen kann. Außerdem kann er vor allem die Temperatur des zweiten Teilstroms gezielt an seinen Bedarf anpassen.

Mit der erfindungsgemäßen Verfahren hat er weiterhin die Möglichkeit, die Erwärmung des Stoffstroms durch den Reaktor ("Tempera-
20 turhub") bis in die Nähe einer quasi-isothermen Reaktionsführung abzusenken, wodurch die Temperatur im Reaktor noch besser beherrschbar wird.

In den folgenden Beispielen ist das erfindungsgemäße Verfahren im
25 einzelnen demonstriert.

Beispiele

Abbildung 1 zeigt das Schema einer Vorrichtung, in der das erfin-
30 dungsgemäße Verfahren ausgeführt werden kann. Annahme: Die Umsetzung befinde sich bereits im stationären Zustand. Frisches Alken wird über (1) und Wärmetauscher (2) dem Reaktor (3) zugeführt. Der rohe Produktstrom in Leitung (4) wird teilweise über Leitung (4a) ohne Aufarbeitung in den Reaktor zurückgeführt. Der andere
35 Teil des rohen Produktstroms wird über (4b) zur Kolonne (5) geleitet, wo er in die oligomeren Produkte (6) und ein Kopfprodukt (7) aufgetrennt wird. Das Kopfprodukt (7) wird ganz oder teilweise über (7b) aus dem Verfahren ausgeschleußt, wobei der gegebenenfalls verbleibende Teil über (7a) zusammen mit dem frischen
40 Alken (1) und dem Teilstrom aus (4a) über den Wärmetauscher in den Reaktor zurückgeführt wird.

A) Ni-Katalysatoren

Ni-Katalysator I

- 5 Ein Material der Zusammensetzung 50 Gew.-% NiO, 12,5 Gew.-% TiO₂, 33,5 Gew.-% SiO₂ und 4 Gew.-% Al₂O₃ gemäß der WO-A 95/14647 wurden, wie dort beschrieben, zu 3 mm-Sternensträngen verformt.

Ni-Katalysator II

10

Ein Material der Zusammensetzung 8,9 Gew.-% Ni, 1,6 Gew.-% S und dem Rest zu 100 Gew.-% Al₂O₃ gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 199 57 173.2 wurden, wie dort beschrieben, in Form von 3 mm-Sternensträngen hergestellt.

15

Ni-Katalysator III

- Ein Material der Zusammensetzung 50 Gew.-% NiO, 12,5 Gew.-% TiO₂, 33,5 Gew.-% SiO₂, 4 Gew.-% Al₂O₃ gemäß der WO-A 95/14647 wurde,
20 wie dort beschrieben, zu einem unverformten Sprühgranulat (Partikelgröße 100-350 µm) verarbeitet.

B) Verwendete Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen

- 25 Das verwendete Raffinat II hatte folgende Zusammensetzung:

	iso-Butan	3 Gew.-%
	n-Butan	15 Gew.-%
	iso-Buten	2 Gew.-%
30	1-Buten	30 Gew.-%
	trans-2-Buten	32 Gew.-%
	cis-2-Buten	18 Gew.-%

Das verwendete "C₆-Gemisch" hatte folgende Zusammensetzung:

35

	1-Hexen	<0,1 Gew.-%
	trans-2-Hexen	<0,1 Gew.-%
	cis-2-Hexen	<0,1 Gew.-%
	trans-3-Hexen	86,2 Gew.-%
40	cis-3-Hexen	12,2 Gew.-%
	2-Methylpent-2-en	1,1 Gew.-%
	Pentene	0,5 Gew.-%

45

C) Oligomerisierungen

Beispiel 1

Raffinat II als Feed wurde an einem Festbett von 83 g Ni-Katalysator I der Füllhöhe 22 cm in einem Rohrreaktor (Innendurchmesser 28 mm, Länge 50 cm) im geraden Durchgang bzw. unter Rückführung umgesetzt. Weitere Versuchparameter und die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

10 Tabelle 1

	T [°C]	Feed [g/h]	Rückführung [g/h]	Ausbeute [Gew.-%]	Selektivität C8 [%]
15 ohne Rückführung	80	40	0	28,1	68,7
	80	66	0	24	72,1
	80	115	0	17,1	77,9
mit Rückführung	80	40	820	27,6	70
	80	62	870	23	73,7
	80	100	840	17,9	77,3

20 Erläuterung der Bezeichnungen in der Tabelle:

T	Temperatur der Umsetzung
Rückführung	Erfindungsgemäßes Rückführen eines Oligomeren-haltigen Teilstroms
25 Ausbeute	Ausbeute an Oligomeren bezogen auf den gesamten Rohproduktaustrag
Selektivität C8	Anteil von (hier:) C ₈ -Isomeren an den Oligomeren im gesamten Produktstrom

30 Beispiel 2

Raffinat II als Feed wurde an einem Festbett von 95 g Ni-Katalysator II der Füllhöhe 23 cm in einem Rohrreaktor (Innendurchmesser 28 mm, Länge 50 cm) im geraden Durchgang bzw. unter Rückführung umgesetzt. Weitere Versuchparameter und die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

	T [°C]	Feed [g/h]	Rückführung [g/h]	Ausbeute [Gew.-%]	Selektivität C8 [%]
40 ohne Rückführung	75	100	0	31,1	83,9
	85	80	0	34	83
mit Rückführung	75	100	720	29	84,5
	85	80	710	32,5	83,5

45

Erläuterung der Bezeichnungen in der Tabelle: Vgl. Beispiel 1.

12

Beispiel 3

20 g Raffinat II als Feed wurden 16 Stunden bei 80°C mit 2 g Ni-Katalysator III in einem Rührkessel umgesetzt. Die Ausbeute an 5 Oligomeren bezogen auf den gesamten Rohproduktaustrag betrug 19 Gew.-%; der Anteil von C₈-Isomeren an diesen Oligomeren lag bei 75,1 %.

67 g Raffinat II als Feed wurde pro Stunde bei 37°C an 30 g 10 Ni-Katalysator III in einem Fließbett umgesetzt, wobei der Ni-Katalysator von unten angeströmt und dadurch bis zu einer Höhe von 29 cm suspendiert wurde. Die Rückführung betrug 960 g/h. Die Ausbeute an Oligomeren bezogen auf den gesamten Rohproduktaustrag betrug 23,4 Gew.-%; der Anteil von C₈-Isomeren an diesen Oligome- 15 ren lag bei 73,9 %.

Beispiel 4

C₆-Gemisch als Feed wurde an einem Festbett von 880 g Ni-Katalysa- 20 tor I der Füllhöhe 75 cm in einem Rohrreaktor (Innendurchmesser 48 mm, Länge 90 cm) im geraden Durchgang bzw. unter Rückführung umgesetzt. Weitere Versuchparameter und die Ergebnisse der Versuche - vor allem die Selektivität hinsichtlich der C₁₂-Isomeren - sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

25

Tabelle 3

	T [°C]	Feed [g/h]	Rückführung [g/h]	Ausbeute [Gew.-%]	Selektivität C12 [%]
30	ohne Rückführung	50	528	0	22,9
		50	142	0	36,8
	mit Rückführung	50	45	406	46,1
		50	163	812	28,4

35 Erläuterung der Bezeichnungen in der Tabelle: Vgl. Beispiel 1.

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von im Wesentlichen unverzweigten
5 Oligomeren von Alkenen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgehend von den Alkenen oder einem solche Alkene enthaltende Kohlenwasserstoffströme an einem Nickel-haltigen heterogenen Katalysator in einem adiabatisch betriebenen Reaktor bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 1 bis 100 bar, da-
10 durch gekennzeichnet, dass man einen ersten Teilstrom des Austrags aus dem Reaktor auf die Oligomeren aufarbeitet und den zweiten Teilstrom zusammen mit frischem Alken oder einem frischen, solche Alkene enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom, in den Reaktor zurückführt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Aufarbeitung des ersten Teilstroms zurückgewonnenen, unumgesetzten Alkene mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls die Alkane teilweise oder vollständig in den
20 Reaktor zurückführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Teilstrom 1 bis 50 Gew.-% des Austrags aus dem Reaktor beträgt.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Teilstrom 1 bis 20 Gew.-% des Austrags aus dem Reaktor beträgt.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Teilstrom 1 bis 10 Gew.-% des Austrags beträgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkene enthaltende Kohlenwasserstoffströme
35 solche mit mindestens einem Alken aus der Gruppe: n-Buten, n-Penten, n-Hexen einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Oligomeren am Austrag aus dem Reaktor
40 1 bis 80 Gew.-% beträgt.

14

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Oligomeren am Austrag aus dem Reaktor 10 bis 50 Gew.-% beträgt.
- 5 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Oligomeren am Austrag aus dem Reaktor 15 bis 25 Gew.-% beträgt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von zweitem Teilstrom zu frischem Alken oder dem frischen, ein solches Alken enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom, 1 : 1 bis 50 : 1 beträgt.
- 15 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von zweitem Teilstrom zu frischem Alken oder dem frischen, ein solches Alken enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom, 2 : 1 bis 20 : 1 beträgt.
- 20 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von zweitem Teilstrom zu frischem Alken oder dem frischen, ein solches Alken enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom, 5 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

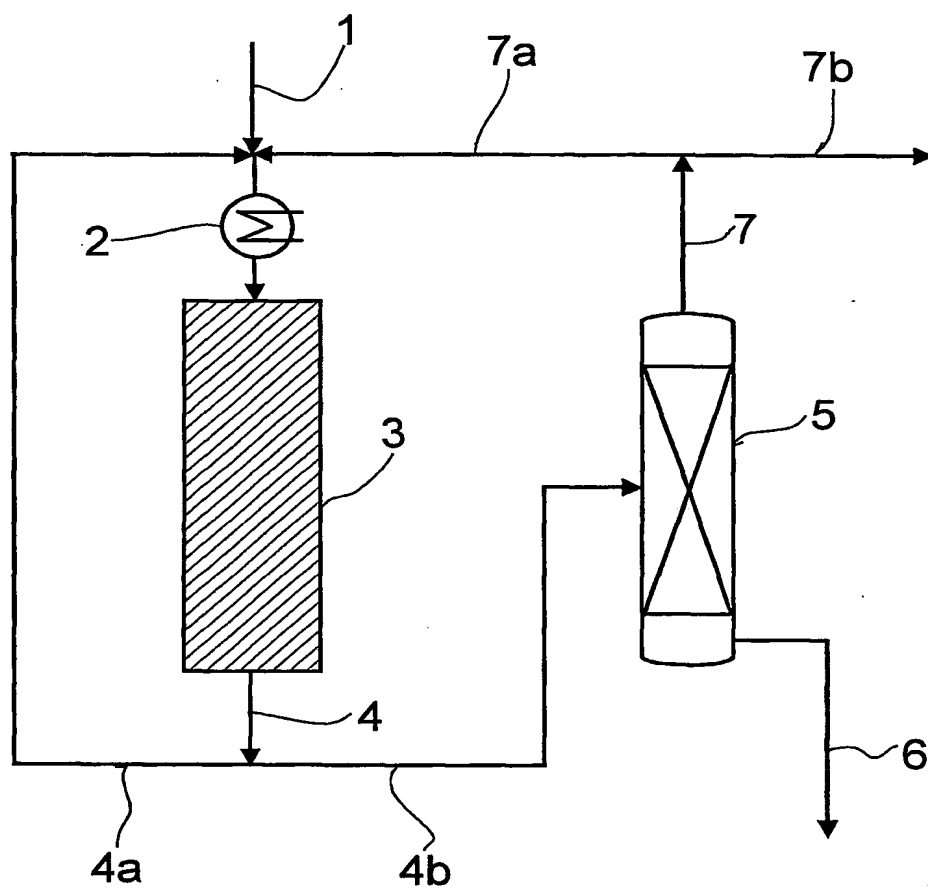
25

30

35

40

45



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ☐ National Application No
PCT/EP 01/03262A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C2/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 25668 A (BASF) 27 May 1999 (1999-05-27) cited in the application claims	1
A,P	DE 199 22 038 A (BASF AG) 16 November 2000 (2000-11-16) claims	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2001

Date of mailing of the international search report

18/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int .Application No
PCT/EP 01/03262

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9925668 A	27-05-1999	CN 1272834 T EP 1030825 A	08-11-2000 30-08-2000
DE 19922038 A	16-11-2000	WO 0069795 A	23-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03262

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C2/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 25668 A (BASF) 27. Mai 1999 (1999-05-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1
A,P	DE 199 22 038 A (BASF AG) 16. November 2000 (2000-11-16) Ansprüche	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/06/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/03262

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9925668	A	27-05-1999	CN	1272834 T	08-11-2000
			EP	1030825 A	30-08-2000
DE 19922038	A	16-11-2000	WO	0069795 A	23-11-2000